

PCT

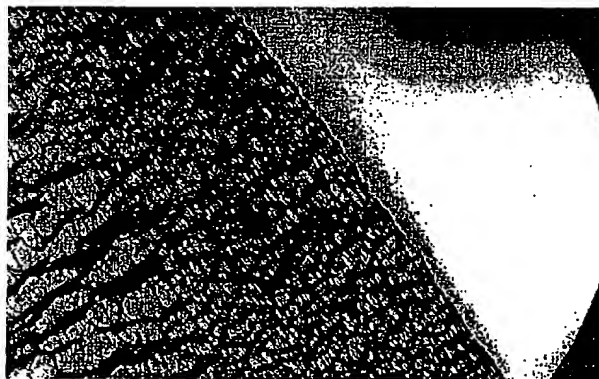
世界知的所有権機関
国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 B01D 71/26, 71/38, 69/08, 69/12	A1	(11) 国際公開番号 WO95/19219 (43) 国際公開日 1995年7月20日 (20.07.95)
(21) 国際出願番号 PCT/JP95/00043 (22) 国際出願日 1995年1月17日 (17.01.95) (30) 優先権データ 特願平6/3298 1994年1月17日 (17.01.94) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三菱レイヨン株式会社(MITSUBISHI RAYON CO., LTD.)(JP/JP) 〒104 東京都中央区京橋二丁目3番19号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 三十尾久仁夫(MISOO, Kumio)(JP/JP) 大堀康司(OHBORI, Kohji)(JP/JP) 柴田規孝(SHIBATA, Noritaka)(JP/JP) 〒440 愛知県豊橋市牛川通4丁目1番2号 三菱レイヨン株式会社 豊橋事業所内 Aichi, (JP)		(74) 代理人 弁理士 生田哲郎(IKUTA, Tetsuo) 〒107 東京都港区南青山1丁目4番2号 南青山渡辺ビル4階 生田・名越法律特許事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 JP, KR, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書

(54) Title : COMPOSITE MICROPOROUS POLYOLEFIN FILM AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称 ポリオレフィン製複合微多孔質膜、及び、その製法



(57) Abstract

A high-fractionation, high-flux and high-strength composite microporous polyolefin film which is composed of a microporous layer (a) having a separative function and, formed on at least either side thereof, a microporous layer (b) having a reinforcing function. The micropores in the layers (a) and (b) communicate with one another within and between the two layers to form micropores extending from one surface of the composite film to the other surface thereof. The following relationship holds between the average distance (D_a) between the microfibril bundles of each micropore in the layer (a) and the average distance (D_b) between the microfibril bundles of each micropore in the layer (b): $1.3 \leq D_b/D_a \leq 1.5$. All of the inner and outer surfaces of the composite film and the inner surfaces of the micropores are covered with a thin hydrophilic copolymer film.

(57) 要約

分離機能を担う微多孔質層 a 層の少なくとも片面に、補強機能を担う微多孔質層 b 層を積層したポリオレフィン製複合多孔質膜であり、a 層内、b 層内の微小空孔が層内、層間で互いに連通して、複合膜の一方の表面から他方の表面までつながった微孔を形成しており、a 層中に存在する微孔のマイクロフィブリル束間の平均距離 Da と b 層中に存在する微孔のマイクロフィブリル束間の平均距離 Db との比が $1.3 \leq Db/Da \leq 15$ となる範囲にあり、複合膜の内外表面及び微孔内表面の全てが親水性共重合体の薄膜で覆われた、高分画、高フラックス、かつ高強度のポリオレフィン製複合多孔質膜及びその製法である。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AM	アルメニア	EE	エストニア	LK	スリランカ	RU	ロシア連邦
AT	オーストリア	ES	スペイン	LR	リベリア	RS	セルビア
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	LU	リトアニア	SG	シンガポール
BB	バハマ	FR	フランス	LV	ラトヴィア	SI	スロベニア
BE	ベルギー	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロバキア
BG	ブルガリア	GE	ジョージア	MD	モルドバ	SS	スウェーデン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MG	マダガスカル	TD	チュニジア
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	IE	アイルランド	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CF	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CH	スイス	JP	日本	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CN	中国	KE	ケニア	MX	メキシコ	US	米国
CO	コロンビア	KR	韓国	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CZ	チェコ	KZ	カザフスタン	NL	オランダ	VC	セント・ビンセント
DE	ドイツ	KG	キルギスタン	NO	ノルウェー	VE	ベネズエラ
DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	NZ	ニュージーランド	VN	ベトナム
				PT	ポルトガル		
				RO	ルーマニア		

明 細 書

ポリオレフィン製複合微多孔質膜、及び、その製法

5 技 術 分 野

本発明は流体の限外濾過、精密濾過に有効に利用することができるポリオレフィン製複合微多孔質膜、及び、その製法に関するものである。特に、本発明は、膜補強機能を担うポリオレフィン製微多孔質層を分離機能を担うポリオレフィン製微多孔質層の少なくとも
10 片面に接合した複合多孔質膜からなる分離機能と膜強度が共に優れたポリオレフィン製複合微多孔質膜、及び、その製法に関する。

背 景 技 術

微多孔質膜は、工業廃水処理、工業分野で用いる工程水の処理、
15 超純水の製造等の工業分野、エアーフィルター・バグフィルター等の空気浄化分野など幅広い分野に使用されている。

このような用途に用いられる微多孔質膜材料としては、数多くのポリマー材料を用いたものが研究され、様々な膜が開発されている。例えば、日本特開昭57-66114号公報には、中空糸膜の長軸方向
20 に配向したマイクロフィブリルと、中空糸膜の膜の厚さ方向に配向したスタックドラメラとの結節部とから形成されるスリット状微細孔が中空糸膜の膜壁内に積層され、かつ、膜の一表面から他表面に向かって貫通しており、厚み方向に均一な微孔構造を形成しているポリエチレン製微多孔質中空繊維膜が開示されている。

25 この膜は、ポリエチレンを熔融賦形し、この賦形物をさらに延伸することによって製造されている。すなわち、特定の紡糸条件でポ

リエチレンを賦形した後にアニール処理を施して、賦形物の膜壁内にラメラ積層結晶（スタックドラメラ）を形成させ、次いで、この賦形物を延伸してこのスタックドラメラ間を剥離させるとともに、ラメラ積層結晶間を結ぶフィブリルを成長させることにより、上記
5 の特定の構造を有する微多孔質膜が形成される。この膜は、上記特定の微多孔質構造を有しているため機械的強度に優れており、しかも、その製造過程で溶剤を使用しないことから、安全性に優れるという特徴を有している。

しかしながら、上記方法で作ったポリエチレン製微多孔質膜は微
10 孔の積層構造が膜の厚さ方向に対して均質な構造をとっており、その実施例に示されたデータよりすると、この膜の平均孔径は $0.82 \mu\text{m}$ （水銀ポロシメーター法にて測定）であり透水量は $4.2 \ell / \text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{mmHg}$ なる特性を有する膜であり、その透水量は大きいが高分画特性が十分な膜ではない。

15 また、日本特公平3-70539号公報には、この微多孔質膜をエチレン-ビニルアルコール系共重合体で被覆した図4に示すような親水化ポリエチレン製微多孔質膜が示されており、この膜は $1.1 \sim 20.2 \ell / \text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{mmHg}$ の透水性能を有している。しかしながら、微細孔が全体に均一なる3次元網目構造をなしているため、高分画性の
20 ものほど透水性能は低くなり、例えばバブルポイント法から求めた最大孔径が $0.15 \mu\text{m}$ の膜では、透水性能が $1.1 \ell / \text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{mmHg}$ と低く、高分画領域においては必ずしもその透水性が十分なものとはいえない。

また、日本特公昭62-44046号公報、日本特開昭62-269706
25 号公報には、異種の微多孔質構造の層を接合した複合中空糸膜の発明が開示されている。しかし、これらの発明により得られた膜の空

気の透過量は $23,000 \text{ l} / \text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot 0.5 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ と示されており、ガス分離膜としては有効に利用し得るが、その透水量は極めて小さいものと考えられ、これらの膜を液体処理用の膜として用いることはできない。

5

発明の開示

これらの微多孔質膜において透水量を大きくするためには、多孔質膜の膜厚をより小さくすればよいが、その場合、微多孔質膜の機械的強度が不足する傾向となる。逆に膜厚を大きくすると、微多孔質膜の機械的強度は大きくなるが、透水量が低下する。そこで、本発明者等は、両要請を共に満足させるために、所定の粒径の粒子を分離できる微孔を有する多孔質膜に、それより所定比だけ大きな微孔を有する微多孔質膜が接合された複合微多孔質膜の構成とすることにより、膜厚の拡大にかかわらず膜の透水量の低下の少ない複合多孔質膜を作り得ることを見出した。すなわち、本発明者等は、高分画（阻止可能な粒子の直径が $0.050 \mu\text{m}$ 以上）であり、高フラックス（水の透過速度が $0.5 \text{ l} / \text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{mmHg}$ 以上、好ましくは $0.8 \text{ l} / \text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{mmHg}$ 以上、特に好ましくは $1 \text{ l} / \text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{mmHg}$ 以上）なる特性を備えたポリオレフィン製微多孔質膜を得ることを目的として検討した結果、本発明を完成したものである。

本発明の要旨とするところは、膜強度補強機能を担う微多孔質層 b 層を分離機能を担う微多孔質層 a 層の少なくとも片面に接合したポリオレフィン製複合微多孔質膜であり、a 層及び b 層の各層が延伸軸方向に配向したマイクロフィブリル束と、マイクロフィブリル束の両端において結合したスタックドラメラの結節部にて構成される微孔の積層体にて構成され、これら微孔が複合微多孔質膜の一表面か

25

ら他表面にわたって連通孔を形成しており、該微多孔質膜の微孔を構成するマイクロフィブリル束とスタックドラメラの結節部が3〜30重量%の親水性高分子にて覆われており、a層中に存在する微孔のマイクロフィブリル束間の平均距離Daとb層中に存在する微孔のマイクロフィブリル束間の平均距離Dbとの比が $1.3 \leq Db/Da \leq 15$ なる範囲にあることを特徴とするポリオレフィン製複合微多孔質膜にある。

図面の簡単な説明

10 第1図は、実施例1の複合微多孔質膜の透過型電子顕微鏡による断面写真である。(倍率：2900倍)

第2図は、実施例2の複合微多孔質膜の透過型電子顕微鏡による断面写真である。(倍率：2900倍)

15

第3図は、熔融延伸法により開孔を行ったポリオレフィン製微多孔質膜プレカーサーを示す模式図である。1はマイクロフィブリル、2はスタックドラメラ、3はスリット状の微孔である。

20 第4図は、熔融延伸法により開孔を行ったポリオレフィン製微多孔質膜プレカーサーを親水性共重合体で親水化处理して得られた本発明の親水化微多孔質膜を示す模式図である。1'はマイクロフィブリル束、2'はスタックドラメラ、3'は楕円状微細孔である。

25 第5図は、微孔のマイクロフィブリル束間の平均距離の測定方法を説明した図面である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の微多孔質膜は膜厚が $5\sim 500\ \mu$ の範囲にあり、補強機能を受け持つ微多孔質層 b 層が分離機能を受け持つ微多孔質層 a 層の少なくとも片面に積層されている複層構造となっている。本発明の微
5 多孔質膜の構造は、例えば、a 層の片面に b 層が積層された二層構造のもの、a 層の両面に b 層が積層された三層構造でもよい。

a 層及び b 層は、微孔を有しており、該微孔は膜の延伸軸方向に配列しており、かつ、該微小空孔は a 層内、b 層内、及び、a b 層間で互いに連通して、該複合微多孔質膜の一方の表面から他方の表
10 面まで積層連通した微孔を形成している。

a 層において形成される微孔は、膜の延伸軸方向に配列したマイクロフィブリル束と、膜の延伸軸と垂直方向に配列したスタックドラメラとの結節部とから形成され、マイクロフィブリル束と該結節部との間隙部分が楕円状微細孔となっている。

15 a 層中の微孔の大きさとしては、マイクロフィブリル束間の平均距離 D_a で、 $0.1\sim 0.8\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは $0.3\sim 0.5\ \mu\text{m}$ の範囲である。マイクロフィブリル束間の平均距離 D_a を $0.3\ \mu\text{m}$ 以上とした本発明の微多孔質膜で透水量が良好であり、また、 D_a が $0.5\ \mu\text{m}$ 以下の微多孔質膜は微粒子の阻止能力が良好、つ
20 まり高分画な膜となっている。

a 層の厚みは、 $0.5\sim 20\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは $3\sim 12\ \mu\text{m}$ の範囲である。a 層の厚みを $0.5\ \mu\text{m}$ 未満とすると、a 層中にピンホール欠陥が発生しやすい傾向にあり、一方、a 層の厚みを $20\ \mu\text{m}$ を越えたものとする、複合微多孔質膜の透水量が低下する傾向にある。また a 層の膜厚は全膜厚の $\frac{1}{2}$ 以下である
25 ことが好ましく、これより厚い複合微多孔質膜は透水性能が急激に

低下する。

微多孔質層 b 層は、複合膜において分離機能を受け持つ微多孔質層 a 層を支持する補強機能を担っている。b 層も a 層と同じく膜の延伸軸方向に配向した微孔の積層構造を有しており、この微孔はミ
5 クロフィブリル束とスタックドラメラの結節部とから形成されている。b 層中の微孔の大きさとしては、マイクロフィブリル束間の平均距離 Db で、 $0.2 \sim 1 \mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは
10 $0.4 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の範囲である。Db が $0.2 \mu\text{m}$ 未満なる微孔からなる b 層を有する複合微多孔質膜では水透過速度が低下する傾向にあり、
一方、Db が $1 \mu\text{m}$ を越える場合、微孔を有する b 層を備えた複合微多孔質膜の機械的強度が低下する傾向にある。

また、b 層中のスタックドラメラの結節部間平均距離 Lb は、 $0.4 \sim 4.0 \mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは $0.7 \sim 2.0 \mu\text{m}$ の範囲である。Lb が $0.4 \mu\text{m}$ 未満なる微孔からなる b 層を有する複合
15 微多孔質膜では水透過速度が低下する傾向にあり、Lb が $4.0 \mu\text{m}$ を越える場合、複合微多孔質膜の機械的強度が低下する傾向にある。

本発明では、Db と Da の比が $1.3 \leq \text{Db}/\text{Da} \leq 15$ なる範囲であることが必要である。Db/Da が 1.3 未満の複合微多孔質膜では、
本発明の目的とする高分画で透水量が大きい膜とはなりにくい。ま
20 た、Db/Da が 15 を越えるような複合微多孔質膜は、その膜を安定に製造することが難しい傾向にある。

本発明の複合微多孔質膜では、バブルポイント法により求めた膜の最大孔径が $0.05 \sim 1.0 \mu\text{m}$ なる範囲にあることが好ましい。最大孔径が $0.05 \mu\text{m}$ 未満の複合微多孔質膜では水透過速度が低下する傾
25 向にあり、 $1.0 \mu\text{m}$ を越える場合、機械的強度が低下する。

本発明の複合微多孔質膜の特徴は、微多孔質膜が上記の複合構造

を有しているため、高分画で高フラックスをであることにある。高フラックスの水準としては、本発明の複合微多孔質膜の分画する粒子の径、例えば、阻止可能な粒子径が $0.050\ \mu\text{m}$ 以上の分野で使う場合に、透水量が $0.5\ \ell/\text{m}^2\cdot\text{hr}\cdot\text{mmHg}$ 以上、より好ましく $1\ \ell/\text{m}^2\cdot\text{hr}\cdot\text{mmHg}$ 以上である。複合微多孔質膜の阻止可能な粒子の直径が $0.100\ \mu\text{m}$ 以上の分野で使う場合には、透水量が $2\ \ell/\text{m}^2\cdot\text{hr}\cdot\text{mmHg}$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $3\ \ell/\text{m}^2\cdot\text{hr}\cdot\text{mmHg}$ 以上、さらに好ましくは $5\ \ell/\text{m}^2\cdot\text{hr}\cdot\text{mmHg}$ 以上である。また、複合微多孔質膜の阻止可能な粒子の直径が $0.170\ \mu\text{m}$ 以上の分野で使う場合には、透水量が $5\ \ell/\text{m}^2\cdot\text{hr}\cdot\text{mmHg}$ 以上であることが好ましい。

本発明の微多孔質膜を形成する素材として用いるポリオレフィン類は、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-3-メチルブテン-1、ポリ-4-メチルペンテン-1、ポリフッ化ビニリデン単独又はこれら重合体の混合物を用いることができる。

本発明の微多孔質膜の用途が医療用途である場合には、膜素材として溶出成分の含有量が少なく、かつ、血液適合性を備えた素材が好ましい。また、本発明の微多孔質膜の用途が工業用途である場合には、耐久性、機械的特性が良好な膜を作り得る素材を選定するのがよい。

本発明において用いるポリオレフィン類のASTM D-1238によって測定したMI値（メルトインデックス値）は $0.1\sim 50$ の範囲、好ましくは $0.3\sim 15$ の範囲である。MI値が 0.1 未満のポリオレフィンはその熔融粘度が高過ぎるため、その賦形が難しく所望とする微多孔質膜を作ることができない。またMI値が 50 を越えるポリオレフィンは逆に熔融粘度が低過ぎて安定な賦形を行うことができない。

本発明を実施するに際して用いるポリオレフィンの密度は用いる素材によって異なるが、例えばポリエチレンの場合には $0.95\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であることが好ましく、ポリプロピレンの場合には $0.91\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であることが好ましい。

5 本発明の微多孔質膜を作るに際し、a層形成用ポリオレフィンのMI値 M_{Ia} とb層形成用ポリオレフィンのMI値 M_{Ib} とは $M_{Ia} < M_{Ib}$ なるように選定すると、a層形成用ポリオレフィンの密度 ρ_a と、b層形成用ポリオレフィン ρ_b がほぼ等しくても、本発明の複合微多孔質膜を得ることができる。

10 逆に、 $\rho_a < \rho_b$ となる様にそれぞれのポリオレフィンを選定すると、 M_{Ia} 、 M_{Ib} がほぼ等しくても、本発明の複合微多孔質膜を得ることができる。

好ましくは、 $M_{Ia} < M_{Ib}$ 、 $\rho_a < \rho_b$ なる関係を両方満たす様に、それぞれのポリオレフィンを選定すると、本発明の複合微多孔質膜
15 を効率よく作ることができる。

なお、本発明でいう微孔のマイクロフィブリル束間の平均距離は次の如くして測定したものである。

微多孔質膜より膜の延伸方向に極薄切片を切出したサンプルの6500倍の透過型電子顕微鏡写真より6cm角の部分を画像処理装置のCRT
20 画面に取り込む（第5図にこの画像を示す）。取込画像の上辺部より膜延伸方向に直角となる方向に、下辺部まで、順次 $0.052\mu\text{m}$ ピッチで1本目からn本目までの走査線を引く。そして、 a で表示したマイクロフィブリル束間の平均距離が測定できない部分は除外して、1本目の走査線の内、孔部部分を通過する線分の各距離、例えば a_1
25 から a_5 の和を求め、次いで、2本目の走査線について同様に例えば b_1 から b_5 の和を求め、順次n本目の走査線の例えば n_1 から n_5 の和

を求めて総和（距離総和）を出す。次に、各走査線が通過した微孔の数（1本目の走査線では5つ、2本目は6つ、n本目は6つ）の総和（数総和）を求めて、距離総和／数総和を平均間隔 D_a 、 D_b とする。

- 5 本発明の複合微多孔質膜を作るには、先ず中間体たる複合多孔質膜プレカーサーを作り、次いで、親水性共重合体で被覆処理を行えばよい。そして該プレカーサーを作るには、上記条件を満足したポリオレフィンを選定し、複合紡糸法によって製膜するのがよい。

- 10 複合微多孔質膜プレカーサーが中空糸膜形状である場合には、同心円状に配設した二つ以上の円環状の吐出口を有するノズルを用いるのがよい。

- 紡糸温度としては、ポリオレフィンの融点以上（好ましくは融点より10～100℃高い温度とする）、吐出物は10～40℃の雰囲気中0.1～3m／秒なる引取速度で引取り、得られた多層体を、そのま
15 か、又は、ポリオレフィンの融点以下の温度（好ましくは融点より5～50℃低い温度）で熱処理を行ってスタックドラメラを形成させた後、延伸し多層体に開孔処理を行う。延伸は冷延伸に引き続き、熱延伸を行うのがよい。冷延伸は、比較的低い温度で多層体の構造破壊を起こさせてスタックドラメラ間にミクロクラックを発生させる過程であり、この冷延伸は0℃～ポリマーの融点より50℃低い温度の範囲で行うのが好ましい。ポリオレフィンとしてポリエチレンを用いた場合、この冷延伸温度は0～80℃、好ましくは10～50℃の範囲である。また、冷延伸倍率としては、5～100％が好ましい。5％以下ではミクロクラックの発生が不十分となり、目的とする孔
20 径が得られ難くなる。また、100％以上ではミクロクラックの発生数が多くなり支持層（b層）に目的とする大きい孔径を形成し難く

なる。

次いで行う熱延伸は多層体中に発生させたマイクロクラックを拡大させ、スタックドラメラ間にマイクロフィブリルを形成せしめ、スリット状の微孔を有する多孔質膜とする過程である。熱延伸温度としては、ポリオレフィンの融点を越えない範囲で、できるだけ高い温度で行うのがよい。また、熱延伸倍率としては、目的とする孔径により適宜選定すればよいが、50～2000%、好ましくは100～1000%の範囲とするのが工程安定性の点でよい。

さらに得られた微多孔質膜プレカーサーの寸法安定性を得るため、この膜を定長下、または、少し弛緩させた状態で熱セットを行う。熱セットを効果的に行うためには、熱セット温度は延伸温度以上、融点温度以下であることが好ましい。

次に、得られた多層複合膜プレカーサーに恒久親水性を付与する工程を行う。本発明で用いる親水性共重合体は、エチレンを20モル%以上、親水性モノマーを10モル%以上含む共重合体であり、これら共重合体は、ランダムコポリマー、ブロックコポリマー、グラフトコポリマー等いずれのタイプの共重合体であってもよい。

共重合体に占めるエチレン含量が20モル%未満では、共重合体はプレカーサーに対して親和性が弱く、プレカーサーを親水性共重合体溶液に浸漬処理し、プレカーサー100重量%に対して3～30重量%なる割合で親水性共重合体を被覆することができず、好ましくない。

本発明で使用する親水性共重合体を重合する際に使用する親水性モノマーとしては、例えばビニルアルコール、(メタ)アクリル酸及びその塩、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリル酸エステル、ビニルピロリドン、ア

クリルアミド等のビニル化合物をあげることができ、これら親水性モノマーが一種以上含まれていればよいが、特に好ましいモノマーとしてビニルアルコールをあげることができる。また、本発明に用いる親水性共重合体は、エチレン及び親水性モノマー以外の第三成分を一種以上含んでいてもよく、第三成分としては例えば酢酸ビニル、（メタ）アクリル酸エステル、ビニルアルコール脂肪酸エステル、ビニルアルコールのフォルマール化物若しくはブチラール化物等をあげることができる。

微多孔質膜プレカーサーへの親水性共重合体の被覆量はプレカーサー重量換算で3～30重量%の範囲とする。親水性共重合体の被覆量が3重量%未満の微多孔質膜は水との親和性が乏しく、微多孔質膜への通水性が不足し、一方、親水性共重合体の被覆量が30重量%を越えて多くなると共重合体による微多孔質膜の孔の閉塞などが起こり易く、その透水性が低下し易い。

本発明において用いられる共重合体の溶剤は、水混和性有機溶剤であることが好ましく、その具体例としては、メタノール、エタノール、N-プロパノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等をあげることができる。これら溶剤は単独でも用い得るが、水との混合物は親水性共重合体に対する溶解性が強いので、より好ましい。また、親水性共重合体を被覆した微多孔質膜を乾燥するに際して用いる溶剤の蒸気含有雰囲気を作り易さ、すなわち、溶剤の蒸気圧の低さ、人体に対する低毒性の点から、沸点100℃未満のアルコール類例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等と水の混合系溶剤を用いることが特に好ましい。

水混和性有機溶剤と水との混合割合は、そのプレカーサーへの浸

透性を阻害せず、共重合体の溶解を低下せしめない範囲であればよく、用いられる共重合体の種類によっても異なるが、有機溶剤としてエタノールを用いる場合、エタノール／水の割合は、90／10～30／70（vol％）の範囲であることが好ましい。

- 5 親水性共重合体溶液の濃度は、0.1～10重量％程度、好ましくは0.5～5重量％の範囲である。濃度が0.1重量％未満の溶液でプレカーサーを処理したものは親水性共重合体の均一な被覆を行うことが難しく、10重量％を越えると溶液粘度が大きくなり過ぎ、該溶液でプレカーサーを処理すると、多層複合膜の微孔が共重合体で閉塞され
- 10 てしまう。親水性共重合体溶液にプレカーサーを浸漬する方法としては、同じ濃度の共重合体溶液に2回以上浸漬処理を行ってもよく、濃度の異なる溶液に浸漬を2回以上行ってもよい。

- 浸漬処理を行う親水性共重合体溶液の温度は、高い程その粘度は低下し、プレカーサーへの溶液の浸透性が向上し好ましいが、安全
- 15 面からその溶液の沸点以下であることが好ましい。

浸漬処理時間は、用いるプレカーサーの膜厚、微孔径、空孔率により異なるが、数秒～数分の範囲とするのが好ましい。

- プレカーサーは親水性重合体溶液に浸漬後、乾燥処理を行う前に有機溶剤の蒸気が3vol％以上含まれ、温度が室温から該溶剤の沸点
- 20 以下の温度にある雰囲気下に立ち上げ少なくとも30秒間以上滞在させセッティング工程を施すことが必要である。

- この処理工程の目的は、プレカーサーを構成するマイクロフィブリルとスタックドラメラとの結節部の表面に親水性共重合体の皮膜を形成することによる微孔の閉塞を防止することにある。又、マイクロ
- 25 フィブリルを結束させてスリット状の微孔を大孔径化して楕円状の微孔を作り、透水量の増大を図ると共に、処理水との親和性を高め

ることにある。

本セッティング工程中での親水性共重合体のプレカーサー表面での皮膜形成を防ぐには、プレカーサー表面での急速な乾燥を防ぐ必要があり、そのためには、共重合体溶液のプレカーサー表面での蒸
5 発速度を押え、かつ、プレカーサー表面が溶剤で濡れている状態に保つことが必要であり、この観点から、セッティング工程の雰囲気は水混和性有機溶剤の蒸気が3vol%以上の雰囲気下にすることが必要となる。

該セッティング工程におけるプレカーサーよりの溶剤の蒸発速度
10 は極力遅くする方が好ましく、セッティング工程の雰囲気は溶剤の飽和蒸気濃度に近い雰囲気とする方がよい。また、この工程でのプレカーサー面での溶剤の蒸発を遅くするには、セッティング温度を低温にする方がよいが、余り低過ぎるとセッティング工程での脱溶剤が進まないという現象が起こり好ましくない。従って、該雰囲気
15 の温度は室温以上、水混和性溶剤の沸点以下とすることが好ましい。

浸漬後のプレカーサーは浸漬浴より該雰囲気中に立ち上げるが、立ち上げの角度は45°～90°の範囲とするのが好ましい。立ち上げる
ることによりプレカーサーに付着した共重合体溶液の一部が自重によ
ってプレカーサーより脱液される。その脱液量は、プレカーサー
20 の浴よりの立ち上げる速度、浸漬溶液の粘度、プレカーサーの浴面からの立ち上げる高さ等により異なる。このセッティング工程での脱液効果を高めるための補助手段として、ガイド、スリット等によりプレカーサー表面にある溶液の拭き取りを併用してもよい。

このセッティング時間は、少なくとも30秒が必要であり、この間
25 に、溶剤のプレカーサーからの蒸発に伴う共重合体溶液の濃縮と膜のミクロフィブリルとスタックドラメラ表面でのマイグレーション

による均一化が行われる。特に、プレカーサーを連続的に親水性共重合体溶液にて処理する場合、このセッティング時間は、少なくとも30秒以上必要である。30秒未満のセッティングでは溶剤の蒸発に伴う濃縮が不十分であって、過剰の溶液がプレカーサーに付着した状態で乾燥を行うことになり、親水性共重合体により微孔の閉塞が発現し、併せて、共重合体の膜構造内での均一付着化が不十分となり、透水性能、分画性能の良好な微多孔質膜が得られにくい。

なお、上記セッティング時間を30秒とした時の溶剤のプレカーサーからの蒸発量は、用いた親水性共重合体溶液の15～30%程度であることが好ましい。

セッティング工程でのプレカーサーよりの溶剤の蒸発量をコントロールする方法としては、セッティング雰囲気温度、該雰囲気中に空気や不活性ガス等の気体を送風する方法等をあげることができる。

セッティングを終了したプレカーサーの乾燥処理は、真空乾燥、熱風乾燥等公知の乾燥方法によればよい。乾燥温度は複合微多孔質膜が熱によって変形を受けない温度であればよい。例えばポリエチレン製複合微多孔質膜の場合には120℃以下の温度で乾燥するのが好ましく、40～70℃の温度で乾燥することが特に好ましい。

複合微多孔質膜に対する親水性共重合体の付着量は、基質である複合微多孔質膜プレカーサーの重量に対して、濾過特性の点からおよそ1～30重量%、好ましくは3～15重量%である。

この親水性共重合体の被覆処理により微多孔質膜プレカーサーのマイクロフィブリル（図3の1）は収束されてマイクロフィブリル束（図4の1'）となり、また、スリット状微孔（図3の3）は楕円状微孔（図4の3'）となる。

以下、本発明を実施例によりさらに詳しく説明する。なお、実施例中の各種測定、評価は下記の方法によった。

- 1 雰囲気中のエタノール濃度は、ガス検知管（商品名「ガステック検知管」ガステック株式会社）を用いた。
- 5 2 親水性共重合体の被覆量は下記式に従って算出した。
$$\frac{\text{親水化処理後の乾燥膜重量} - \text{多孔質膜プレカーサーの乾燥重量}}{\text{多孔質膜プレカーサーの乾燥重量}} \times 100$$
- 3 膜の透水量は有効膜面積 $70 \sim 90 \text{ cm}^2$ のミニモジュールを作成し、差圧 1 kg/cm^2 でイオン交換水を濾過しその時の透水量を測定した。
- 10 4 ラテックス標準粒子による捕捉粒子径は、膜面積が約 50 cm^2 の中空糸膜のモジュールで $0.1 \text{ wt} \%$ の界面活性剤（ポリエチレングリコール- p -イソオクチルフェニルエーテル）水溶液で膜内の空気を置換した後、圧力 0.7 kg/cm^2 で 0.1% の所定粒子径の単一分散粒子径のポリスチレンラテックス粒子を濾過し、濾液のラテックス粒子の濃度を日立分光光度計（U-3400）により 320 nm の波長で測定し捕捉率を求めた。
- 15 5 バブルポイント（以下B.P.と略す）は、膜面積約 50 cm^2 の中空糸膜のモジュールを中空糸膜の部分が完全に浸るように濃度 95% 以上のエタノール中に浸漬する。中空糸膜の多孔質内部がエタノールで十分濡れるように中空糸膜内部からエタノールを 100 mL 以上吸引した後、浸漬状態のままで中空糸膜内部に窒素を送り込み 10 秒ごとに 0.1 kg/cm^2 きざみで空
- 20 気圧を昇圧する。気泡が中空糸膜のほぼ全表面から発生し気泡発生箇所の間隔が 1 mm 以内になった時の窒素圧力をバブルポイントとする。なお、B.P.からの平均孔径は以下の関係式より算出した。
- 25

$$P = 2 \sigma \cos \theta / r$$

P : 圧力 (バブルポイント値)
 σ : エタノールの表面張力
 θ : エタノールと膜の接触角
r : 平均細孔半径

5 6 膜の空孔率は、カルロエルバ社製水銀ポロシメーター 221 型を用いて測定した。

7 微孔のマイクロフィブリル束間の平均距離は、前記の方法で測定した。

8 a 層又は b 層中の微孔のスタックドラメラとマイクロフィブリル束との結節部間の平均距離 La 又は Lb は、微孔のマイクロフィブリル束間の平均距離の測定方法と同じ方法 (ただし、走査線は膜延伸方向であり、ピッチ巾は $0.045 \mu\text{m}$ とした) で算出した。

10

15 〈実施例 1〉

密度 $0.968\text{g}/\text{cm}^3$ 、メルトインデックス (MI) 値 5.5 の高密度ポリエチレン (Hizex 2200 J、三井石油化学株式会社製) 64 重量%と、密度 $0.968\text{g}/\text{cm}^3$ 、MI 値 0.35 の高密度ポリエチレン (BU004N、三菱化成株式会社製) 21 重量%と、密度 $0.920\text{g}/\text{cm}^3$ 、MI 値 8.0 の低密度ポリエチレン (Ultzex 20200 J、三井石油化学株式会社製) 15 重量%とを二軸押出機により温度 180°C にて熔融混練し、密度 $0.961\text{g}/\text{cm}^3$ 、MI 値 5.2 のブレンドポリマーを得た。

20

次に、このブレンドポリマーを a 層形成用ポリマーとして上記の密度 $0.968\text{g}/\text{cm}^3$ 、MI 値 5.5 の高密度ポリエチレンを b 層形成用ポリマーとして同心円状に配置された二つの円管状の吐出口を有する中空糸製造用ノズルを用いて吐出温度 158°C 、巻取速度 $80\text{m}/\text{分}$

25

にて熔融紡糸した。このとき、外側の吐出口からブレンドポリマー、
内側の吐出口から前記高密度ポリエチレンをそれぞれ吐出量比 1 /
5、吐出線速度 3.01cm / 分、ドラフト比 2560 となるように吐出し
た。さらに、ノズルから吐出された糸に温度 20℃、風速 3.0m / 秒
5 の冷却風を糸の周囲に均一に流しながら巻取り、未延伸複合中空糸
を得た。

得られた未延伸中空糸を 115℃に加熱した空气中で定長のまま 12
時間アニール処理を行った。さらに、このアニール処理糸を 30℃に
保たれたローラー間で 80% 冷延伸し引き続いて 108℃に加熱した加
10 熱炉中で総延伸量が 400% になるようにローラー間熱延伸を行い、
さらに、115℃に加熱した加熱函中で総延伸量の 25% を緩和させた
状態で熱セットを行い、複合微多孔質中空糸膜プレカーサーを得た。

次に、エチレン含有量 32 モル% のエチレンービニルアルコール共
重合体（ソアノール DC3203、日本合成化学株式会社製）を 70℃の
15 エタノール / 水 = 40 / 60 vol% 混合溶液に 1.8 重量% 溶解した親水
性共重合体剤溶液を調整した。この親水性共重合体溶液中に上記の
プレカーサーを 150 秒間浸漬した後複合中空糸を引き上げ、ガイド
により該複合中空糸表面に過剰に付着した親水化剤溶液の一部を絞
り落とした。引き続き、エタノール蒸気濃度 40 vol%、60℃の雰囲気
20 中に立上げ角度 90° で立上げ、360 秒間滞在させてプレカーサー
の微小空孔内表面に親水化剤を均一付着させた後、60℃の熱風にて
溶剤を乾燥した。得られた親水化中空糸膜のエチレンービニルアル
コール共重合体の付着率は 8.7 重量% であった。

得られた複合微多孔質中空糸膜を走査型電子顕微鏡にて観察した
25 ところ、該複合微多孔質中空糸膜の内外表面及び微孔内表面はエチ
レンービニルアルコール共重合体の薄膜で均一に覆われており、内

層（b層）の微孔のフィブリル束間の平均距離は 0.33μ 、外層（a層）の微孔のフィブリル束間の平均距離は 0.17μ であった。このとき、孔径比は $D_b/D_a = 1.94$ 、分離機能層である外層の膜厚は $10\mu m$ であった。得られた膜の透過型電子顕微鏡写真を第1図に示すと共に、得られた膜の膜特性を表1に示す。

〈実施例2〉

密度 $0.968g/cm^3$ 、MI値0.35の高密度ポリエチレン（BU004F、三菱化成株式会社製）67重量%と、密度 $0.962g/cm^3$ 、MI値0.35の高密度ポリエチレン（BT004、三菱化成株式会社製）33重量%とを二軸押出機により温度 $180^\circ C$ にて熔融混練し、密度 $0.966g/cm^3$ 、MI値0.35のブレンドポリマーを得た。

次に、このブレンドポリマーをa層形成用ポリマーとして、上記の密度 $0.968g/cm^3$ 、MI値0.35の高密度ポリエチレンをb層形成用ポリマーとして同心円状に配置された二つの円管状の吐出口を有する中空糸製造用ノズルを用いて吐出温度 $180^\circ C$ 、巻取速度 $35m/分$ にて熔融紡糸した。このとき、外側の吐出口からブレンドポリマー、内側の吐出口から前記の高密度ポリエチレンをそれぞれ吐出量比 $1/5$ 、全体の吐出量 $7.5cc/分$ 、吐出線速度 $57cm/分$ 、ドラフト比75となるように吐出した。さらにノズルから吐出された糸に温度 $20^\circ C$ 、風速 $0.5m/秒$ の冷却風を糸の周囲に均一に流しながら巻取り、未延伸複合中空糸を得た。

得られた未延伸中空糸をボビンに巻いたまま、 $125^\circ C$ に加熱した空气中で16時間熱処理した。さらにこのアニール処理糸を $30^\circ C$ に保たれたローラー間で16%冷延伸し、引き続いて $119^\circ C$ に加熱された加熱炉中で総延伸量が400%になるようにローラー間熱延伸を行

い、さらに 123℃ に加熱した加熱炉中で定長のまま熱セットを行い、二層よりなる複合微多孔質中空糸膜プレカーサーを得た。

次に、エチレン含有量 32 モル % のエチレンービニルアルコール共重合体（ソアノール DC3203、日本合成化学株式会社製）を 70℃ の
5 エタノール／水 = 40／60 vol % 混合溶液に 2.0 重量 % 溶解した親水性共重合体剤溶液を調整した。この親水性共重合体溶液中に上記のプレカーサーを 30 秒間浸漬した後、プレカーサーを引き上げ、ガイドにより該プレカーサー表面に過剰に付着した親水化剤溶液の一部を絞り落とした。引き続き、エタノール蒸気濃度 40 vol %、60℃ の
10 雰囲気中に立上げ角度 90° で立上げ、80 秒間滞在させて複合中空糸の微小空孔内表面に親水化剤を均一付着させた後、70℃ の熱風にて溶剤を乾燥した。その時のエチレンービニルアルコール共重合体の付着率は 10.5 重量 % であった。

得られた複合微多孔質中空糸膜を走査型電子顕微鏡にて観察した
15 ところ、該複合微多孔質中空糸膜の内外表面及び微孔内表面はエチレンービニルアルコール共重合体の薄膜で均一に覆われており、内層中の微孔のマイクロフィブリル束間の平均距離は 0.54 μm 、外層中の微孔のマイクロフィブリル束間の平均距離は 0.35 μm であった。このとき、孔径比は $D_b/D_a = 1.54$ 、分離機能層である外層の膜厚は
20 8 μm であった。透過型電子顕微鏡写真を第 2 図に示すと共に、得られた膜の膜特性を表 1 に示す。

〈実施例 3〉

同心円状に配置された 3 つの円管状の吐出口を有する中空糸製造
25 用ノズルを用いて中間層の吐出口から a 層形成用ポリマーとして密度 0.965 g / cm^3 、MI 値 0.9 の高密度ポリエチレン（HY 01、出光

化学株式会社製)を吐出量0.375g/分で、また、外、内層側の吐出口からb層形成用ポリマーとして密度0.968g/cm³、MI値5.5の高密度ポリエチレン(Hizex 2200 J)を吐出量7.5g/分で吐出した。その時の吐出温度は160℃であり、100m/分の巻取速度で

5 巻き取った。

得られた未延伸中空糸をボビンに巻いたまま空気中で115℃で12時間熱処理を行った。さらに、この熱処理糸を30℃以下に保たれたローラー間で80%冷延伸し、引き続いて107℃に加熱された加熱炉中で総延伸量が400%になるようにローラー間熱延伸を行い、さらに

10 に120℃に加熱した加熱炉中で総延伸量の25%緩和させた状態で熱セットを行い、複合微多孔質膜プレカーサーを得た。

得られた複合微多孔質膜プレカーサーを16本合糸し、70℃に維持したエチレンービニルアルコール共重合体(エチレン含量44モル%)1.8重量%溶液(溶剤エタノール/水=75/25vol%)に30

15 秒浸漬後、セラミックガイドにより該多層複合膜表面に過剰に付着した共重合体溶液の一部を絞り落とした後、60℃のエタノール蒸気濃度約40vol%の雰囲気中に立上げ角度90°で立上げ、80秒間滞在させ、次いで55℃の熱風にて乾燥し、連続的に親水化処理された親水性微多孔質膜を得た。

20 得られた膜の膜特性を表1に示す。

〈実施例4〉

熱延伸温度を113℃とした以外は実施例1と同様の条件で親水性微多孔質膜を作成した。

25 得られた膜の膜特性を表1に示す。

〈実施例 5〉

同心円状に配置された二つの円管状の吐出口を有するノズルの外側の吐出口から b 層形成用ポリマーとして密度 $0.968\text{g}/\text{cm}^3$ 、MI 値 5.5 の高密度ポリエチレン (Hizex 2200 J、三井石油化学株式会社製) を、内側の吐出口から a 層形成用ポリマーとして密度 $0.960\text{g}/\text{cm}^3$ 、MI 値 0.9 のポリエチレン (Nissan 2010、日産化学工業株式会社製) をそれぞれ吐出量比 10/1、吐出線速度 $5.3\text{cm}/\text{分}$ 、ドラフト比 3860、吐出温度 170°C にて吐出した。さらにノズルから吐出された糸に温度 16°C 、風速 $1.0\text{m}/\text{秒}$ の冷却風を糸の周囲に均一に流しながら巻取速度 $205\text{m}/\text{分}$ にて巻取り、未延伸複合中空糸を得た。

得られた未延伸糸を 115°C に加熱した空気中で定長のまま 12 時間アニール処理を行った。さらに、このアニール処理糸を 30°C に保たれたローラー間で 80% 冷延伸し、引き続いて 117°C に加熱された加熱函中で総延伸量が 350% になるようにローラー間熱延伸を行い、さらに、 115°C に加熱した加熱炉中で定長にて 1 分間の熱セットを行い、複合微多孔質中空糸膜プレカーサーを得た。このプレカーサーを実施例 1 と同一の条件にて親水化処理を行った。

得られた複合微多孔質中空糸膜の膜特性を表 1 に示す。

20

〈実施例 6〉

密度 $0.961\text{g}/\text{cm}^3$ 、MI 値 0.25 の高密度ポリエチレン (6300、東ソー株式会社製) 70 重量%と、密度 $0.957\text{g}/\text{cm}^3$ 、MI 値 0.20 の低密度ポリエチレン (6200、東ソー株式会社製) 30 重量%とを二軸押出機により温度 200°C にて熔融混練し、密度 $0.959\text{g}/\text{cm}^3$ 、MI 値 0.23 のブレンドポリマーを得た。次に、このブレンドポリマー

25

をa層形成用ポリマーとして、上記の密度 $0.961\text{g}/\text{cm}^3$ 、MI値0.25の高密度ポリエチレンをb層形成用ポリマーとして同心円状に配置された二つの円管状の吐出口を有するノズルを用いて、吐出温度 200°C 、巻取速度 $35\text{m}/\text{分}$ にて熔融紡糸した。このとき、外側の吐出出口からブレンドポリマー、内側の吐出出口から密度 $0.961\text{g}/\text{cm}^3$ のポリエチレンをそれぞれ吐出量比 $1/6$ 、吐出線速度 $57\text{cm}/\text{分}$ 、ドラフト比75となるように吐出した。さらにノズルから吐出された糸に温度 30°C 、風速 $0.5\text{m}/\text{秒}$ の冷却風を糸の周囲に均一に流しながら巻取り、未延伸複合中空糸を得た。この未延伸複合中空糸を実施例2と同一の条件にて、アニール処理、延伸処理、親水化処理を行い、複合微多孔質中空糸膜を得た。

得られた微多孔質中空糸膜の膜特性を表1に示す。

〈実施例7〉

実施例4と同様のノズルを用い内層にb層形成用ポリマーとして密度 $0.91\text{g}/\text{cm}^3$ 、MI値1.0のポリプロピレンを、外層にa層形成用ポリマーとして密度 $0.965\text{g}/\text{cm}^3$ 、MI値0.9の高密度ポリエチレンをそれぞれ内層吐出量 $1.1\text{g}/\text{分}$ 、外層吐出量 $22.5\text{g}/\text{分}$ で吐出した。その時の吐出温度は 210°C であり、 $30\text{m}/\text{分}$ の巻取速度で巻取った。それ以外は、実施例1と同様にして熱処理、延伸を行い、複合微多孔質膜プレカーサーを得た。

得られたプレカーサーを16本合糸し、 70°C に維持したエチレンービニルアルコール共重合体（エチレン含量32モル%）1.8重量%溶液（溶剤エタノール/水 $=40/60\text{vol}\%$ ）に30秒浸漬後、セラミックガイドにより該多層複合膜表面に過剰に付着した共重合体溶液の一部を絞り落とした後、 60°C のエタノール蒸気濃度約 $40\text{vol}\%$

の雰囲気中に立上げ角度 90° で立上げ、360 秒間滞在させ、次いで 55°C の熱風にて乾燥し、連続的に親水化处理された複合微多孔質中空糸膜を得た。

得られた複合微多孔質中空糸膜の膜性能を表 1 に示す。

5

〈実施例 8〉

外層を形成する a 層形成用のブレンドポリマーのブレンド比を BU004F : BT004 = 50 : 50 重量%としたこと以外は実施例 2 と同じ条件で複合微多孔質中空糸膜を作成した。

10 得られた複合微多孔質中空糸膜の膜特性を表 1 に示す。

〈実施例 9〉

外層を形成する a 層形成用ブレンドポリマーのブレンド比を BU004F : BT004 = 33 : 67 重量%としたこと以外は実施例 2 と同じ条件で複
15 合微多孔質中空糸膜を作成した。

得られた複合微多孔質中空糸膜の膜特性を表 1 に示す。

〈実施例 10〉

紡糸における外側と内側の吐出比を $1/4$ 、全体の吐出量を 3.0cc / 分. 吐出口とした以外は実施例 2 と同じ条件で複合微多孔質中空糸
20 膜を作成した。

得られた複合微多孔質中空糸膜の膜特性を表 1 に示す。

比較例 1

25 一つの円管状の吐出口を有する中空糸製造用ノズルを用いて、密度 $0.968\text{g}/\text{cm}^3$ 、MI 値 5.5 の高密度ポリエチレンを吐出量 $7.8\text{g}/$

分で吐出した。その時の吐出温度は160℃であり、100m/分の巻取速度で巻取った。

- 得られた未延伸糸をボビンに巻いたまま空气中で115℃で12時間熱処理を行った。さらに、この熱処理糸を30℃以下に保たれたロー
- 5 ラー間で80%冷延伸し、引き続いて95℃に加熱された加熱炉中で総延伸量が300%になるようにローラー間熱延伸を行い、さらに120℃に加熱した加熱炉中で総延伸量の25%緩和させた状態で熱セットを行い多孔質膜を得た。

親水化処理工程は実施例1と全く同様にして行った。

- 10 得られた微多孔質中空糸膜の膜特性を表1に示す。

比較例2

熱延伸を107℃とした以外は比較例1と全く同様にして微多孔質中空糸膜を得た。

- 15 得られた微多孔質膜の膜特性を表1に示す。

比較例3

熱延伸を110℃、総延伸量を400%とした以外は比較例1と全く同様にして微多孔質膜を得た。

- 20 得られた微多孔質膜の膜特性を表1に示す。

比較例4

- 比較例1と同様のノズルを用いて密度0.91g/cm³、MI値1.0のポリプロピレンを吐出量9.0g/分、吐出温度200℃で吐出し、580m
- 25 /分の巻取速度で巻取った。

得られた未延伸糸を30℃以下に保たれたローラー間で26%冷延

伸し、引き続いて140℃に加熱された加熱炉中で総延伸量が122%になるようにローラー間熱延伸を行い、さらに143℃に加熱した加熱炉中で総延伸量の22%緩和させた状態で熱セットを行い微多孔質膜プレカーサーを得た。

- 5 親水化処理工程は実施例1と全く同様にして行った。
得られた微多孔質膜の膜特性を表1に示す。

産業上の利用可能性

- 10 以上のように、本発明にかかる微多孔質膜は、高分画、高フラックス、かつ、膜強度にも優れた恒久親水性が付与された親水性複合微多孔質膜であり、また主に小孔径を有する分離機能層を膜の断面の任意の位置に設定することができるため、多種多様な被処理液の濾過に適している。

表 1

	平均距離 (μm)			結核菌平均距離 (μm)		内径 (μm)	a層膜厚 (μm)	全膜厚 (μm)	a層膜厚 全膜厚	EVOH付着量 (WT%)	90%以上の 付着平均粒 子径	B.P.法 最大孔径 (μm)	空孔率 (%)	透水量 (l/m ² .hr. atm)
	D a	D b	$\frac{D b}{D a}$	L a	L b									
実 1	0.17	0.33	1.94	0.32	0.54	278	10	62	0.161	8.7	0.055	0.09	64	1.30
実 2	0.35	0.54	1.54	0.77	1.00	458	8	84	0.095	10.5	0.170	0.30	76	8.70
実 3	0.19	0.33	1.74	0.33	0.55	280	4	60	0.067	7.8	0.065	0.10	64	1.60
実 4	0.21	0.39	1.86	0.38	0.76	281	12	62	0.192	8.5	0.088	0.14	70	2.90
実 5	0.20	0.40	2.00	0.38	0.75	276	10	61	0.164	8.7	0.088	0.17	60	2.60
実 6	0.27	0.47	1.74	0.46	0.94	456	11	83	0.133	10.2	0.115	0.24	75	5.30
実 7	0.10	0.21	2.10	0.20	0.40	278	4	61	0.065	11.0	0.038	0.04	68	0.16
実 8	0.23	0.54	2.35	0.40	1.01	456	10	85	0.118	10.4	0.102	0.19	76	4.30
実 9	0.17	0.53	3.12	0.33	1.00	458	8	83	0.096	10.5	0.065	0.10	76	2.30
実 10	0.35	0.56	1.60	0.75	1.03	280	8	61	0.132	8.5	0.170	0.30	76	5.70
比 1	0.17			0.31		281		63		9.0	0.055	0.09	58	0.24
比 2	0.20			0.38		279		60		8.5	0.088	0.15	62	0.65
比 3	0.34			0.75		278		61		8.8	0.170	0.30	69	3.30
比 4	0.11			0.21		275		62		11.0	0.038	0.04	45	0.04

請求の範囲

1. 分離機能を担う微多孔質層 a 層の少なくとも片面に補強機能を担う微多孔質層 b 層を積層したポリオレフィン製複合微多孔質膜であり、a 層及び b 層の各層が膜の延伸軸方向に配向した複数のマイクロフィブリル束とマイクロフィブリル束の両端において結合するスタックドラメラの結節部にて構成される楕円状の微孔の積層体にて構成され、該微孔が該複合微多孔質膜の一表面から他表面に向かって連通しており、該微多孔質膜の微孔を構成するマイクロフィブリル束及びスタックドラメラの結節部が複合微多孔質膜プレカーサー 100 重量%に対して、3~30 重量%の親水性共重合体にて覆われているとともに、a 層中に存在する微孔のマイクロフィブリル束間の平均距離 D_a と、b 層中に存在する微孔のマイクロフィブリル束間の平均距離 D_b の比が $1.3 \leq D_b/D_a \leq 15$ となる範囲にあることを特徴とするポリオレフィン製複合微多孔質膜。
2. b 層中の微孔のマイクロフィブリル束間の平均距離 D_b が $0.2 \sim 1.0 \mu m$ であることを特徴とする請求の範囲第 1 項記載のポリオレフィン製複合微多孔質膜。
3. b 層中の、スタックドラメラの結節部間の平均距離 L_b が、 $0.4 \sim 4.0 \mu m$ であることを特徴とする請求の範囲第 1 項又は第 2 項記載のポリオレフィン製複合微多孔質膜。
4. バブルポイント法で測定した膜の最大孔径が $0.05 \sim 1.0 \mu m$ であることを特徴とする請求の範囲第 1 項記載のポリオレフィン製複合微多孔質膜。
5. 親水性共重合体がエチレンービニルアルコール系共重合体であることを特徴とする請求の範囲第 1 項記載のポリオレフィン

製複合微多孔質膜。

6. 親水性共重合体として、エチレン・ユニット20～90モル%、
ビニルアルコール・ユニット10～80モル%、他のモノマー・ユ
ニット50モル%以下なる共重合体を用いたことを特徴とする請
5 求の範囲第4項記載のポリオレフィン製複合微多孔質膜。
7. ポリオレフィン製複合微多孔質膜が中空糸膜であり、その内
径が5～5000 μm 、全膜厚が5～500 μm であり、a層の膜厚
が0.5 μm 以上で、かつ全膜厚の1/3以下であることを特徴
とする請求の範囲第1項から第5項のいずれか1項に記載のポ
10 リオレフィン製複合微多孔質膜。
8. 同心円状に配設された二つ以上の円管状の吐出口を有する中
空糸製造用ノズルの吐出口の少なくとも一つの吐出口に補強機
能を担う微多孔質層b層形成用のメルトインデックス値Mibを
有するポリオレフィンを、b層用の片側又は中間に位置する吐
15 出口に分離機能を担う微多孔質層a層形成用のメルトインデ
ックス値Miaを有するポリオレフィンを、 $Mia < Mib$ なる関係
を満足せしめて供給し、熔融複合紡糸して得た複合膜を延伸し
て開孔し、a層及びb層が各層の延伸軸方向に配向した多数の
20 ミクロフィブリルとミクロフィブリルの両端において結合した
スタックドラメラの結節部にて構成されるスリット状微孔の積
層体にて構成され、当該微孔が膜の一表面から他表面に渡って
貫通している中空糸膜状プレカーサーを、親水性共重合体を有
機溶剤中に溶解した有機溶液中に浸漬した後、引き上げ、該有
25 機溶剤の蒸気を3vol%以上含み、かつ室温ないし該有機溶剤の
沸点以下の雰囲気中に30秒以上滞在させた後、乾燥し、スタッ
クドラメラの結節部とミクロフィブリル束とが該プレカーサー

の乾燥重量100重量％に対して3～30重量％の親水性共重合体にて覆われた中空糸膜とすることを特徴とするポリオレフィン製複合微多孔質中空糸膜の製法。

9. 同心円状に配設された二つ以上の円管状の吐出口を有する中空糸製造用ノズルの吐出口の少なくとも一つの吐出口に補強機能を担う微多孔質層b層形成用の密度 ρb を有するポリオレフィンを、b層用の片側又は中間に位置する吐出口に分離機能を担う微多孔質層a層形成用の密度 ρa を有するポリオレフィンを、 $\rho a < \rho b$ なる関係を満足せしめて供給し、熔融複合紡糸して得た複合膜を延伸して開孔し、a層及びb層が各層の延伸軸方向に配向した多数のマイクロフィブリルとマイクロフィブリルの両端において結合したスタックドラメラの結節部にて構成されるスリット状微孔の積層体にて構成され、当該微孔が膜の一表面から他表面に渡って貫通している中空糸膜状プレカーサーを、親水性共重合体を有機溶剤中に溶解した有機溶液中に浸漬した後、引き上げ、該有機溶剤の蒸気を3vol%以上含み、かつ室温ないし該有機溶剤の沸点以下の雰囲気中に30秒以上滞在させた後、乾燥し、スタックドラメラの結節部とマイクロフィブリル束とが該プレカーサーの乾燥重量100重量％に対して3～30重量％の親水性共重合体にて覆われた中空糸膜とすることを特徴とするポリオレフィン製複合微多孔質中空糸膜の製法。

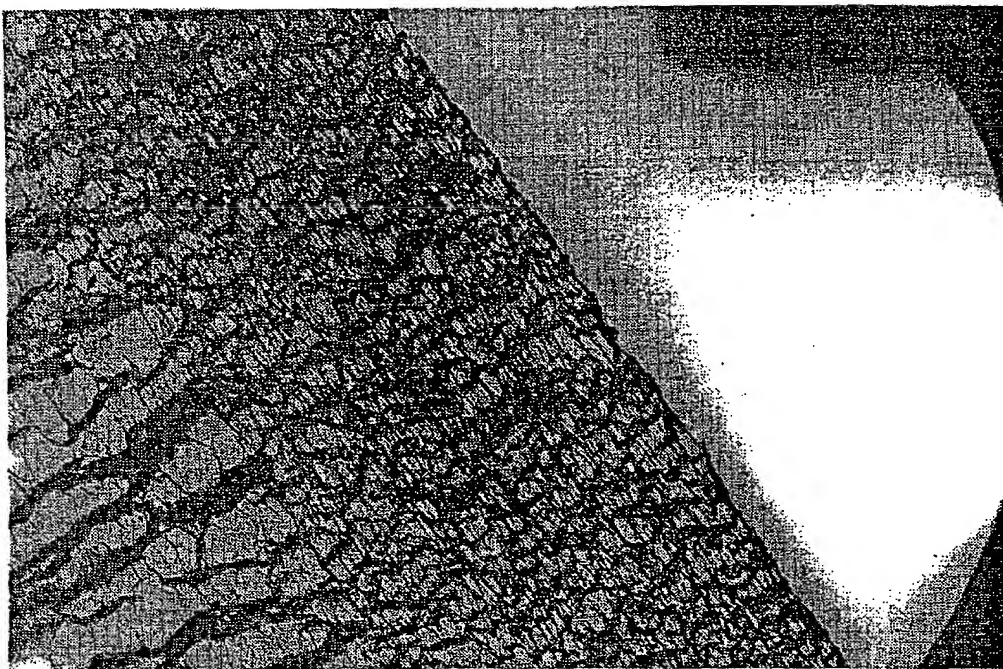
10. 同心円状に配設された二つ以上の円管状の吐出口を有する中空糸製造用ノズルの吐出口の少なくとも一つの吐出口に補強機能を担う微多孔質層b層形成用の密度 ρb とメルトインデックス値MIbとを有するポリオレフィンを、b層用の該吐出口の片側

または中間に位置する吐出口に分離機能を担う微多孔質層 a 層
形成用の密度 ρ_a とメルトインデックス値 MI_a とを有するポリ
オレフィンを、 $\rho_a < \rho_b$ 、 $MI_a < MI_b$ なる関係を満足せしめ
て供給し、熔融複合紡糸して得た複合膜を延伸して開孔し、a
5 層及び b 層が各層の延伸軸方向に配向した多数のマイクロフィ
ブリルとマイクロフィブリルの両端において結合したスタックドラ
メラの結節部にて構成されるスリット状微孔の積層体にて構成
され、当該微孔が膜の一表面から他の表面に渡って貫通してい
る中空糸膜状プレカーサーを、親水性共重合体を有機溶剤中に
10 溶解した有機溶液中に浸漬した後、引き上げ、該有機溶剤の蒸
気を 3vol% 以上含み、かつ室温ないし該有機溶剤の沸点以下の
雰囲気中に 30 秒以上滞在させた後、乾燥し、スタックドラメラ
の結節部とマイクロフィブリル束とが該プレカーサーの乾燥重量
100 重量% に対して 3~30 重量% の親水性共重合体にて覆われ
15 た中空糸膜とすることを特徴とするポリオレフィン製複合微多
孔質中空糸膜の製法。

1 1. 有機溶剤として親水性有機溶剤、又は親水性有機溶剤と水と
の混合物を用いることを特徴とする請求の範囲第 8 項から第 10
項のいずれか 1 項に記載のポリオレフィン製複合微多孔質中空
20 糸膜の製法。

1 2. 親水性有機溶剤として沸点が 100℃ 以下のアルコールを用い
たことを特徴とする請求の範囲第 11 項記載のポリオレフィン製
複合微多孔質中空糸膜の製法。

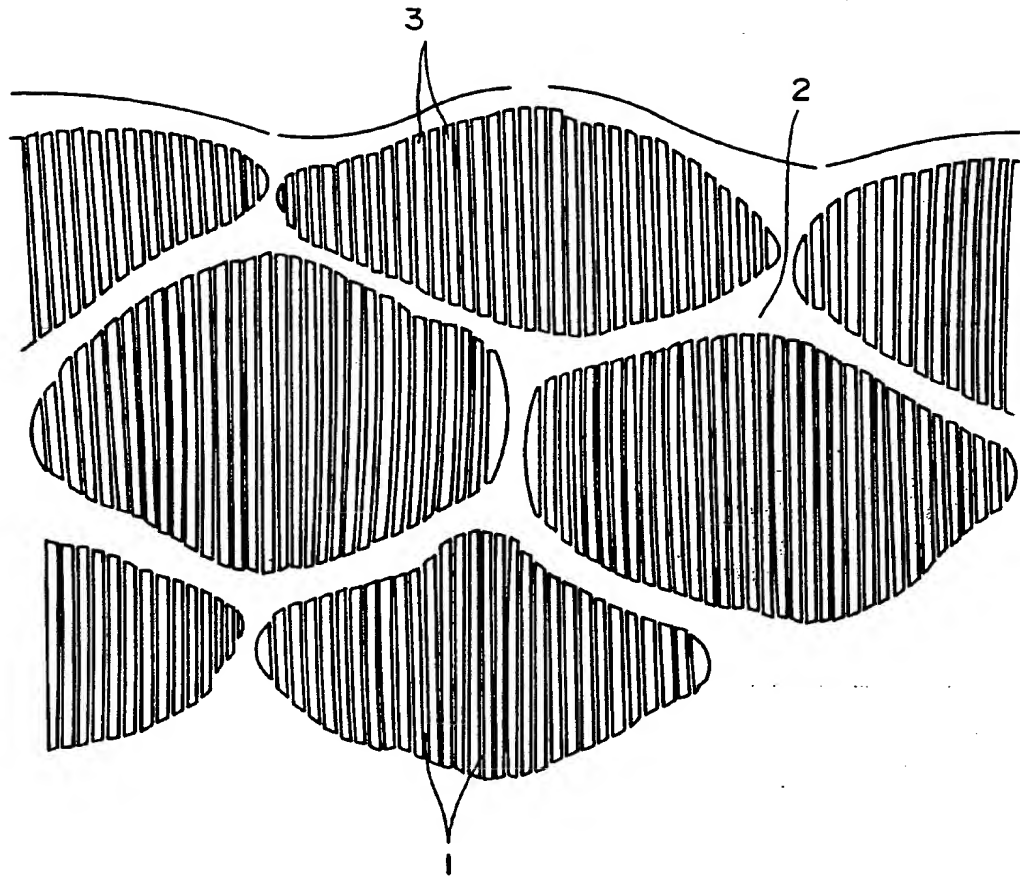
1 3. a 層中の微孔のマイクロフィブリル束間の平均距離 Da と、b 層
25 中の微孔のマイクロフィブリル束間の平均距離 Db との比が $1.3 \leq$
 $Db/Da \leq 15$ なる範囲にあることを特徴とする、請求の範囲第



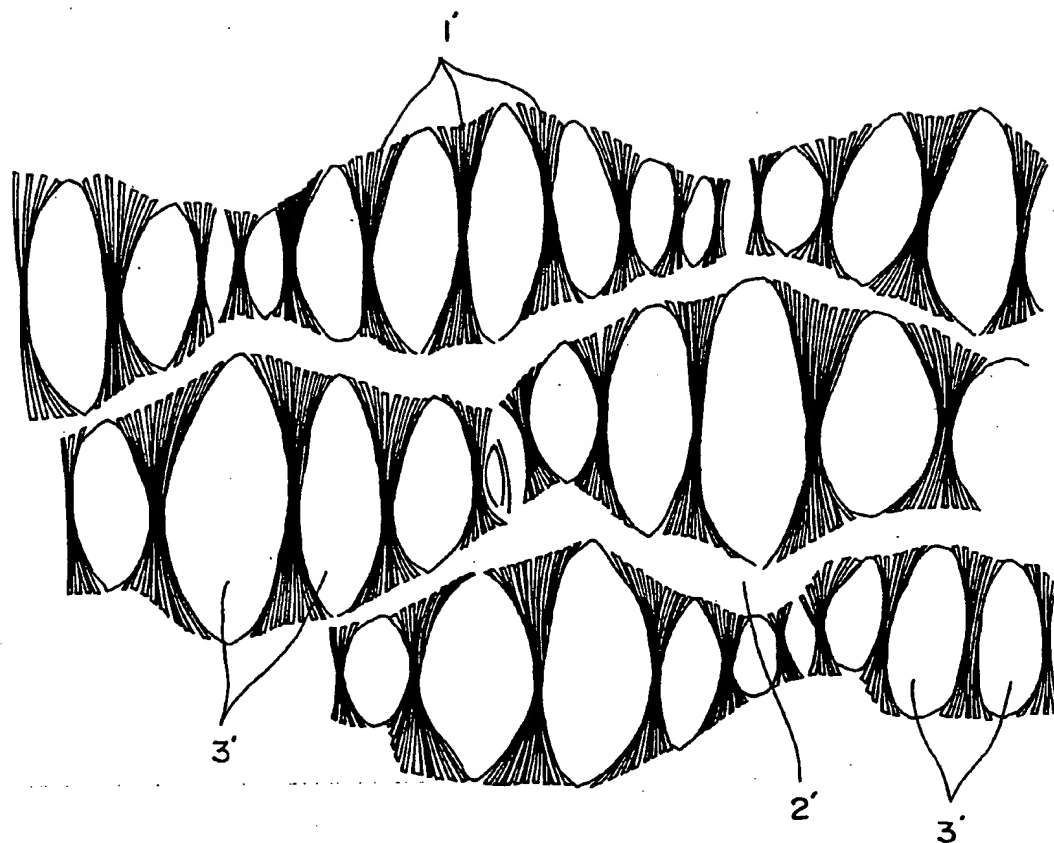
第 2 図



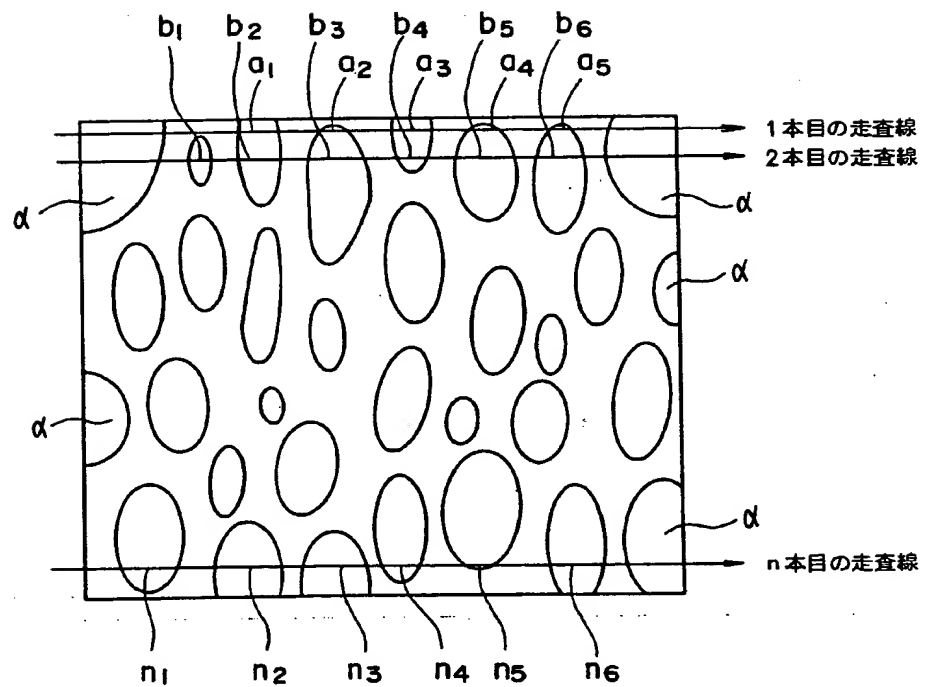
第 3 図



第 4 図



第 5 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/00043

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int. Cl ⁶ B01D71/26, B01D71/38, B01D69/08, B01D69/12 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int. Cl ⁶ B01D71/26, B01D71/38, B01D69/08, B01D69/12 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, A, 2-2849 (Ube Industries, Ltd.), January 8, 1990 (08. 01. 90) & DE, A, 3821591 & AU, A, 8818360 & US, A, 4859535 & IT, B, 1219400 & CA, C, 1315929	1 - 15
A	JP, A, 1-222766 (Ube Industries, Ltd.), September 6, 1989 (06. 09. 89) (Family: none)	1 - 15
A	JP, A, 57-66114 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), April 22, 1982 (22. 04. 82) & EP, A, 50399 & US, A, 4401567 & DE, G, 3161181 & CA, A, 1168811 & US, A, 4530809	1 - 15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search April 6, 1995 (06. 04. 95)		Date of mailing of the international search report April 25, 1995 (25. 04. 95)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.		Authorized officer Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. ⁸ B 01 D 71 / 26 , B 01 D 71 / 38 , B 01 D 69 / 08 , B 01 D 69 / 12		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. ⁸ B 01 D 71 / 26 , B 01 D 71 / 38 , B 01 D 69 / 08 , B 01 D 69 / 12		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, A, 2-2849 (宇部興産株式会社), 8. 1月. 1990 (08. 01. 90) & DE, A, 3821591 & AU, A, 8818360 & US, A, 4859535 & IT, B, 1219400 & CA, C, 1315929	1-15
A	JP, A, 1-222766 (宇部興産株式会社), 6. 9月. 1989 (06. 09. 89) (ファミリーなし)	1-15
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 06. 04. 95		国際調査報告の発送日 25. 04. 95
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 中野孝一 電話番号 03-3581-1101 内線 3421